

PUBLICATION NUMBER : 07113740
PUBLICATION DATE : 02-05-95

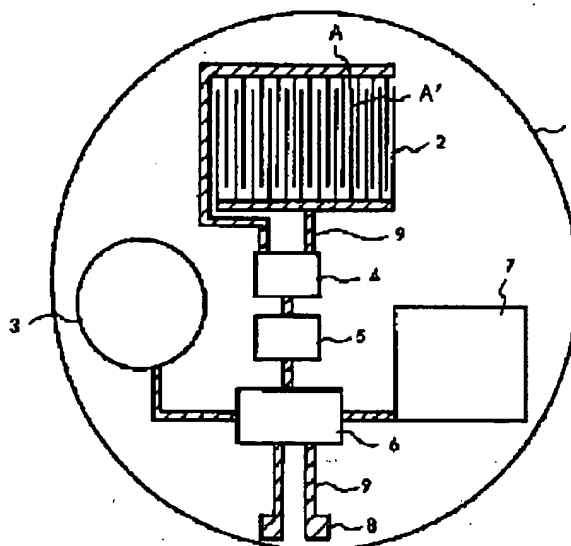
APPLICATION DATE : 18-10-93
APPLICATION NUMBER : 05259608

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : OKIDO SHINOBU;

INT.CL. : G01N 17/02 G01N 5/02 G01N 27/00
G01N 27/26

TITLE : CORROSION MONITORING CARD
AND CORROSION MONITORING
METHOD



ABSTRACT : PURPOSE: To evaluate a life under corrosion by providing a corrosion monitoring element with circuits to quantify the corrosiveness of an environment from the change of AC impedance property following the corrosion of fine electrodes arranged on an insulating substrate.

CONSTITUTION: On a glass substrate 1, fine electrodes 2, a power supply circuit 3, a oscillation circuit 4, a signal processing circuit 5, an amplitude arithmetic circuit 6, a memory 7, a bonding pad 8 and wirings 9 are arranged. The fine electrodes 2 of a comb-type are combined together at spaces and the size of the fine electrodes 2 is determined from conductivity in a corrosive environment (water film), corrosiveness, etc. Sine AC voltage is applied from the circuit 4 to the electrodes 2 to find voltage for every frequency, the amplitude of a current flowing from the electrode and a phase difference in the circuit 5. Impedances on the high-frequency side and on the low-frequency side are found in the circuit 6 to obtain the corrosion speed of the electrodes from the inverse number of the difference and the corrosion amount with the integration of the corrosion speed.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-113740

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 5 月 2 日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 17/02				
5/02	A	6928-2 J		
27/00	L	9115-2 J		
27/26	3 5 1 F			

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-259608

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 10 月 18 日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地

(72) 発明者 石川 雄一

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日

立製作所機械研究所内

(72) 発明者 保坂 信義

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日

立製作所機械研究所内

(72) 発明者 大城戸 忍

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日

立製作所機械研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

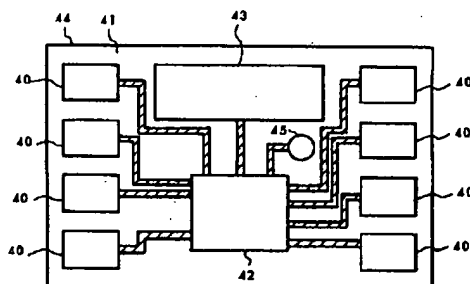
(54) 【発明の名称】 腐食モニタカードおよびその腐食モニタ方法

(57) 【要約】

【構成】 絶縁基板 1 上に構成した微細電極 2 の正弦交流電圧に対する電流応答の解析から電極のインピーダンスを測定、また圧電基板 1 1 の共振周波数の変化から電極 2 1 の質量変化を求める腐食モニタ素子 4 0 をカード基板 4 1 上に配置し、腐食モニタカード 4 4 とした。

【効果】 微少な腐食を生じる緩やかな腐食環境の腐食性を定量化、モニタすることができる。

図 4



40 ... 腐食モニタ素子
41 ... カード基板
42 ... 処理回路
43 ... 表示装置
44 ... 腐食モニタカード
45 ... プザ

【特許請求の範囲】

【請求項1】環境の腐食性を定量化するための腐食モニタカードにおいて、絶縁基板上に配置した微細な電極の腐食に伴う交流インピーダンス特性の変化から環境の腐食性を定量化する回路を備えた腐食モニタ素子を備えていることを特徴とする腐食モニタカード。

【請求項2】環境の腐食性を定量化するための腐食モニタカードにおいて、圧電基板上に配置した薄膜の腐食に伴う前記圧電基板の共振周波数の変化から環境の腐食性を定量化する回路を備えた腐食モニタ素子を備えていることを特徴とする腐食モニタカード。

【請求項3】請求項1または2において、前記微細電極または前記薄膜がモニタ対象の装置材料と同一材料から成る腐食モニタ素子を備えている腐食モニタカード。

【請求項4】請求項1、2または3において、一枚のカード内に複数個の腐食モニタ素子を配置させ、前記腐食モニタ素子から得られる信号を統計処理するための論理、計算回路を備えている腐食モニタカード。

【請求項5】請求項1または2において、前記腐食モニタ素子の電極または薄膜材料の種類を変えた複数の素子部分を一枚のカード内に配置させ、これら素子から得られる信号を比較処理するための論理計算回路を備えている腐食モニタカード。

【請求項6】請求項1、2、3、4または5において、前記腐食モニタ素子から得られた信号が所定値以上になったとき警報を発生する回路と表示部分を備えている腐食モニタカード。

【請求項7】請求項1ないし6の少なくとも一項の前記腐食モニタカードを使用し、前記各素子から得られた信号を論理的に組合わせる腐食モニタ方法。

【請求項8】請求項3に記載の前記腐食モニタカードを使用し、前記各素子から得られた信号の経時変化から装置材料の余寿命を評価する腐食モニタ方法。

【請求項9】請求項7または8に記載の腐食モニタ方法において、腐食モニタカードから得られる信号に遠隔地からアクセスできる手段を備えている腐食モニタ方法。

【請求項10】請求項1、2、3、4、5または6に記載の腐食モニタカードを複数個プラントまたは施設内に配置し、前記腐食モニタカードから得られた信号をディスプレイ画面上に描かれた前記プラントあるいは施設の図面に対応させて表示する腐食モニタ方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、屋内または屋外の大気環境の腐食性の定量化および環境中に配された部材の腐食状況の監視に係り、その測定手段、手段が取扱い自由なセンサ構造物に関する。特に環境の腐食性が緩やかな電子機器の配置される屋内環境の腐食監視に好適なセンサ構造物および腐食監視システムに関する。

【0002】

【従来の技術】屋外の大気環境の腐食性をモニタする周知の方法としては鈴木一郎「大気腐食のモニタリング」、防食技術、第30巻(1984)p641の図3に記されているような、鉄、銅、アルミニウムなどの薄片(厚みは約1mm)を多数枚積み重ねた最終形状が150mm×150mm大の大気腐食センサがある。また屋内の大気環境の腐食性をモニタする周知の方法は、ダブリュエイチ アボット “コロージョン オブ エレクトリカル コンタクト; レビュー オブ フォローイング ミッション ド ガス テスト デベロップメント” (W.H. Abbott “Corrosion of electrical contacts: review of flowing mixed gas test development” Br. Corros. J. Vol 24(1984) p154) に記載されているような銅を標準試験片として環境中に一定期間暴露し、腐食により表面に形成された皮膜量をカソード還元またはオージェ電子分光法により測定し、環境の腐食性を定量化する方法がある。この方法は長期にわたる腐食環境の追跡には有効であるが、リアルタイムのモニタは環境から取り出して測定すること、また測定に長時間かかること、また得られる情報が一定期間にわたった積分値であるため、時間に対しては平均値となるため、環境の腐食性に変化が起きたのがいつであったのかが不明となるという欠点があった。またこうした応答性を改善する試みとして、特開昭63-490号公報にあるように複数個の腐食試験片を積層し、その腐食センサの寸法変化から腐食量をモニタする装置がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の大気腐食センサでは積層した板の間の距離が大きいため、大きな水滴が積層板間に形成されないと電流が流れず、雨が降ったり、結露が十分起こる環境以外では使えない。また構造が大型であるため、装置の最も情報が欲しい個所に必ずしも設置できないという問題があった。更に、電源、計測器、計算論理、情報記録を外部に必要とするから、大がかりな測定機器群が必要。また、高度な測定技術や情報処理技術が必要であり、手軽さに欠ける。

【0004】また銅試験片による屋内環境モニタ方法は応答性が遅い他に皮膜量測定に特殊な技術または高価な装置が必要であるという欠点があった。また、特開昭63-490号公報に記載の技術では検出感度を上げるためには使用する試験片の数を増加する必要がある。

【0005】例えば、2μmの分解能の変位測定手段を用いた場合、感度10nm(試験片両面で20nm)で腐食量を計測するには百枚の試験片が必要である。したがって、高感度測定には百枚もの同一試験片を作製する必要があり、同一装置の何ヶ所かで腐食や環境をモニタする場合にはセンサの作製が非常に高価となる。また従来技術は軟鋼の大気中、土壌中やコンクリート中での均一腐食の検出に適したもので、ステンレス鋼やアルミニウム合金、銅合金、ニッケル基合金などの耐食材料の微

少腐食の検出には不適である。

【0006】さらに最近では微細電極の電極幅や電極間距離を従来の大気腐食センサの1%としたものが発表されているが、屋外の海岸地帯のように海塩粒子が $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上付着するような腐食性の激しい環境以外では相対湿度75%以上にならないと信号とノイズの見分けがつかず、屋内のような腐食性の緩やかな環境でのモニタには不適なことが示されている。

【0007】また、交流インピーダンス法を微細電極に適した例では電極幅や電極間距離を $100\mu\text{m}$ 位にすると大気腐食測定が可能なが示されているが、これも測定には電極表面に mg/cm^2 オーダーの塩の付着が必要とされている。

【0008】本発明の目的は測定精度、感度にすぐれ、小型で連続的に大気環境の腐食性を定量化するとともに、環境内に設置した部材の腐食寿命を評価する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下により達成される。

【0010】本発明の腐食モニタカードは絶縁基板上に配置した微細な電極の表面の腐食による交流インピーダンス特性の変化から環境の腐食性を高感度かつ高精度で定量化できる回路を備えた腐食モニタ素子を備えていることを特徴とする。

【0011】また高感度、高精度の腐食モニタカードとして、圧電基板上に配置した薄膜の腐食に伴う圧電基板の共振周波数の変化から環境の腐食性を定量化する回路を備えた腐食モニタ素子を備えていることを特徴とする。さらに本発明腐食モニタカードは二つの腐食モニタ素子を構成する微細電極あるいは薄膜がモニタリングの対象となる装置材料と同一材料から形成し、その腐食量の経時変化から装置材料の腐食状況をモニタできることを特徴とする。

【0012】また一枚のカード内に複数個の前記腐食モニタ素子を配置させ、近接した論理計算回路によりこの素子から得られる信号を統計処理すると高信頼性の腐食モニタカードを供することができる。

【0013】さらに異なる電極あるいは薄膜材料からなる複数の腐食モニタ素子を一枚のカード内に配置させ、近接した論理計算回路により、この素子から得られる信*

$$Z = \Delta E / \Delta I$$

$$\text{ここで } \Delta E(j\omega) = |\Delta E| \exp(j\omega t) \quad \dots (1)$$

$$\Delta I(j\omega) = |\Delta I| \exp\{j(\omega t - \phi)\} \quad \dots (2)$$

$$\text{従って } Z(j\omega) = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) \quad \dots (3)$$

インピーダンスの周波数依存を測定することで、腐食速度を評価することができる。電極が溶液中にあればインピーダンス測定は容易であるが、大気中の腐食のように電極表面に薄い水膜しか存在しない場合は電極線の分布およびIR損失が問題となる。これは電極幅を $100\mu\text{m}$

*号を比較処理することにより、腐食の主因を同定できる腐食モニタカードを提供することができる。

【0014】また本発明腐食モニタカードはモニタ素子から得られた信号が予め設定した値以上になったとき警告を発生する回路と警報を表示する機能を備えていることを特徴とする。

【0015】本発明の腐食モニタ方法は前記腐食モニタカードを使用し、各素子から得られた信号を論理的に組み合わせることにより、環境の腐食性を定量化することを特徴とする。

【0016】また本発明の腐食モニタ方法は請求項3に記載のカードを使用し、各素子から得られた信号の経時変化から装置材料の余寿命を評価できることを特徴とする。

【0017】さらに本発明の腐食モニタ方法はモニタカードから得られる信号に遠隔地からアクセスできる手段を備えていることを特徴とする。

【0018】また腐食モニタカードを複数個プラント内あるいは施設内に配置し、カードから得られた信号をディスプレイ画面上に描かれた前記プラントあるいは施設の図面に対応させて表示し、各サイトにおける腐食状況を一目で把握できる。

【0019】

【作用】本発明の腐食モニタカードおよび腐食モニタ方法は絶縁基板上に配置した微細電極の環境の腐食性に応じた交流インピーダンス特性の変化、さらに水晶や表面弾性波素子に用いる圧電基板の共振周波数が基板上に形成した電極や薄膜の質量変化に応じて変化することを利用した腐食モニタ素子をカードに搭載したものである。

【0020】大気腐食は空気中の水分が金属表面に吸着または結露し、表面に水膜が形成し空気中の酸素や SO_2 、 H_2S などの汚染物質がこの水膜中に溶けこむことにより、腐食は電気化学的に生じる。また金属表面に付着した塵埃粒子、海塩粒子類は吸着水量を増加させたり、水膜の電導度を上昇させ、腐食を促進させる効果がある。

【0021】微細電極に微小振幅の正弦交流電圧 ΔE を与え、流れる電流 ΔE を測定すれば、インピーダンス Z が求められる。

【0022】

【数1】

$$\dots (1)$$

$$\dots (2)$$

$$\dots (3)$$

$$\dots (4)$$

m以下、電極間距離を $100\mu\text{m}$ 以下にすることにより解決され、年間 $0.1\mu\text{m}$ 程度の微小腐食速度を与える環境の腐食性および材料の腐食速度を測定することができる。

【0023】さらに絶縁基板の代わりに圧電基板を用い

ると、腐食による電極または薄膜の質量変化が共振周波数の変化として測定できる。すなわち、水晶基板に形成した電極が腐食により酸化し、質量が増加すると、水晶の厚さが増加したのと同じ効果が生じ、質量変化に比例した共振周波数の変化が生じる。*

$$df = -f^2 dm / N\rho$$

ここで ρ は水晶の密度(2.65 g/cm³)、Nは周波数定数(167 kHz・cm)である。したがって $f=6$ MHzの水晶基板を用いれば、1 Hzの変化は 1.23×10^{-8} g/cm²の質量変化に相当する。したがって極めて高感度に質量変化が測定でき、緩やかな腐食環境の腐食性や材料の腐食速度を測定することができる。

【0026】

【実施例】以下、本発明の一実施例を図を用いて説明する。

【0027】図1は本発明の腐食モニタ素子の説明図である。直径12.7 mmのガラス(バイレックス)基板1上に微細電極2、電源回路3、発振回路4、信号処理回路5、論理演算回路6、メモリ7、ボンディングパッド8、配線9が配設されている。微細電極2を除く部分は必要に応じて表面被覆されている。

【0028】図2は図1の微細電極2のA-A'断面図である。1はガラス基板、12、13は微細電極、14は極間距離、15は水膜である。微細電極12、13は線幅100 μ mで100 μ mはなれてくし歯状に組み合わされている。微細電極12、13の寸法は腐食環境(水膜)の電導度、腐食性さらに電極材料の耐食性により決定されるものである。腐食環境が緩やかで水膜15の厚みが薄く μ mオーダーで、水膜の電導度が低い場合は腐食により微細電極間に流れる電流分布が不均一になりやすいので、本実施例のように電極幅を100 μ m極間距離も100 μ mまたはそれ以下にする必要がある。図1の発振回路4から正弦交流電圧を微細電極2に印加し、電圧と電極から流れる電流を信号処理回路5で各周波数に対する電圧と電流の振幅と位相差を求める。論理演算回路6で高周波数側(例えば10 kHz)と低周波数側(10 mHz)のインピーダンスを求め、その差の逆数から電極の腐食速度が得られる。時間毎の腐食速度を積分すれば腐食量を求めることができる。本構成で1 μ A/cm²程度の緩やかな腐食速度の測定が可能である。

【0029】微細電極2は交流インピーダンス測定のためガラス、アルミナ、ポリイミド、エポキシ樹脂のような絶縁基板上に配置する必要があるが、その他の回路はシリコンのような半導体基板上に形成してもよい。

【0030】図3は本発明の他の腐食モニタ素子の構成である。直径13 mmの電極21を有する直径25.4 mmの共振周波数6 MHz水晶基板22をエポキシ基板23上に配置したもので、水晶基板に近接した電源回路28、発振回路24、信号処理回路25、論理演算回路2

*【0024】水晶の共振周波数 f の変化 df と単位面積当たりの質量変化 dm との間には次の関係が成立する。

【0025】

【数2】

... (5)

6、メモリ27が配置される。電極21への水分吸着や腐食による質量変化により水晶基板22の共振周波数が変化する。信号処理回路24でこの周波数または周期を求め、論理演算回路26で質量変化を演算する。これは単位時間内の腐食量であり、時間毎の腐食速度は時間と腐食量の微分値から求められる。本構成で 10^{-8} g/cm²の微少な腐食量の測定が可能である。

【0031】圧電基板は水晶の代わりに表面弾性波素子に用いられるニオブ酸リチウムを用いれば共振周波数がさらに上がり、より高感度測定が可能となる。この場合には電極の他にモニタのための薄膜を電極間に形成する必要がある。また図1および図3の腐食モニタ素子における電極材料は通常作製しやすいからアルミニウムまたはアルミニウム合金が用いられるが、腐食モニタリングの対象となる装置材料と同一材料とすれば、腐食モニタ素子の腐食状況から装置材料の腐食状況をモニタすることもできる。

【0032】図4は腐食モニタ素子40を複数個取り合わせて、カード基板41上に配置した腐食モニタカード44の構成を示す。腐食モニタ素子40から得られたデータを統計処理する論理演算回路42で統計解析された腐食速度または腐食量の数値が液晶表示板43に表示される。また得られた腐食速度あるいは腐食量が予め設定した値以上になったときにはカード内にあるブザー45が作動するとともに表示板43に警報が表示される。

【0033】図5は腐食モニタカードを用いた日本国内各地に分布する施設の腐食モニタ方法の一実施例を示すものである。施設51内に腐食モニタカード44とカードを読み取る手段としてファイバー52とパーソナルコンピュータ53が設置されている。各施設のコンピュータ53はネットワーク54を介して中央データ処理室55に設置されたコンピュータ56につながっている。コンピュータ56のCRTディスプレイ57上の日本地図に施設所在地とその環境の腐食性が時々刻々グラフ状で図示される。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、非常に緩やかな腐食環境の腐食性(電流値で1 μ A/cm² 腐食量で 10^{-8} g/cm²)を連続的にもの位置で検出し、定量化することができる。しかも小型なカードとして利用できることでコンピュータ室などの精密なハイテク情報機器を設置した施設の腐食モニタが手軽にでき、これら機器の故障防止に寄与する。

【図面の簡単な説明】

(5)

特開平7-113740

7

8

- 【図1】 本発明の腐食モニタ素子の説明図。
【図2】 図1のA-A'断面の微細電極の説明図。
【図3】 本発明による他の腐食モニタ素子の説明図。
【図4】 本発明の腐食モニタカードの説明図。
【図5】 本発明の腐食モニタ方法の一実施例のフローチ

ャート。

【符号の説明】

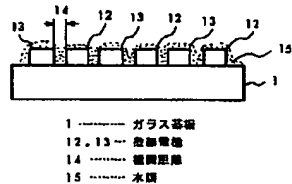
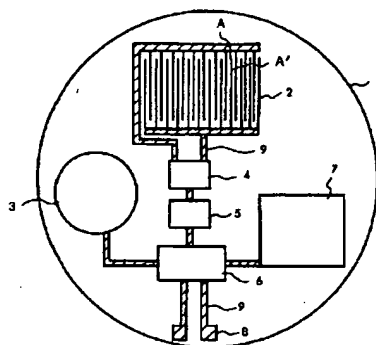
1…ガラス基板、2…微細電極、21…電極、22…水晶基板、40…腐食モニタ素子、41…カード基板、44…腐食モニタカード。

【図1】

【図2】

図 1

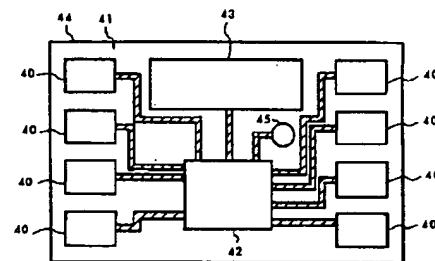
図 2



- 1…ガラス基板
2…微細電極
3…電源回路
4…基板回路
5…信号処理回路
6…信号検出回路
7…メモリ
8…ボンディングパッド
9…制御

【図4】

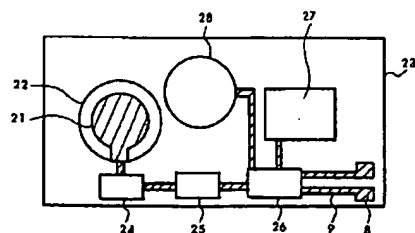
図 4



- 40…腐食モニター素子
41…カード基板
42…信号処理回路
43…保護膜
44…腐食モニターカード
45…プザ

【図3】

図 3



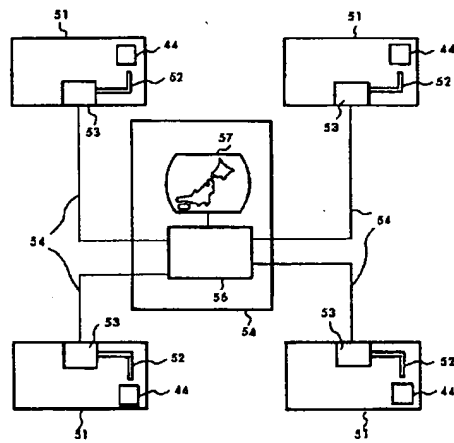
- 21…電極
22…水晶基板
23…エポキシ基板
24…電源回路
25…信号処理回路
26…信号検出回路
27…メモリ
28…電源回路

(6)

特開平7-113740

【図5】

図 5



- 51… 端末
- 52… 光ファイバ
- 53… パーソナルコンピュータ
- 54… ネットワーク
- 55… 中央データ処理装置
- 56… コンピュータ
- 57… CRTディスプレイ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.